Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

Chimie 11 : Transformations forcées

1. Qu'est-ce qu'une transformation forcée ?

1.1 Évolution spontanée d'un système

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 241.

• Le système étudié comporte initialement les constituants : cuivre Cu (s), dibrome Br_2 (aq), des ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq) et bromure Br^- (aq).

Il peut évoluer selon la réaction d'équation :

$$Cu\ (s) + Br_2\ (aq) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ Br^-\ (aq)$$

À 25 °C, la constante d'équilibre qui lui est associée vaut $K = 1{,}2 \times 10^{25}$.

Le quotient de réaction dans l'état initial de ce système vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i \cdot [Br^-]_i^2}{[Br_2]_i} = \frac{0{,}40 \times 0{,}40^2}{2{,}0 \times 10^{-3}} = 32$$

$Q_{r,i} < K$: ce système va évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation écrite ci-dessus, c'est-à-dire dans le sens de la formation d'ions cuivre (II) et d'ions bromure.

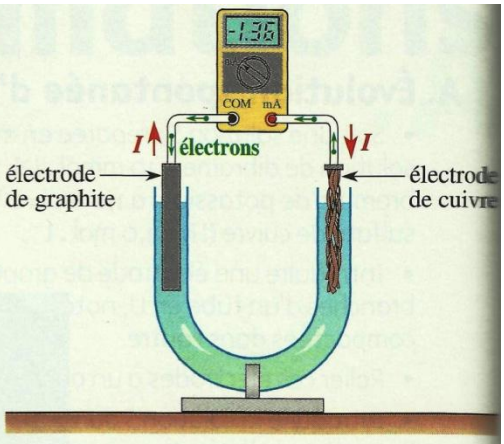
• Un courant traverse l'ampèremètre du système *A* de l'électrode de graphite vers celle de cuivre ; les électrons le traversent en sens inverse.

Les réactions se produisant aux électrodes sont responsables de ce transfert **[Doc. 1]** :

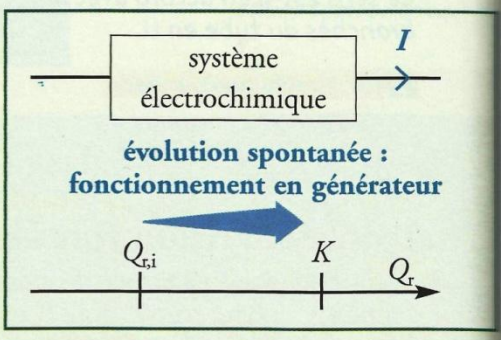
– à l'électrode de cuivre : $Cu\ (s) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

– à l'électrode de graphite : $Br_2\ (aq) + 2\ e^- = 2\ Br^-\ (aq)$

La formation d'ions cuivre (II) explique l'intensification de la teinte bleue de la solution au voisinage de l'électrode de cuivre. La consommation du dibrome explique le passage de la teinte verte à la teinte bleue au voisinage de l'électrode de graphite.



Doc. 1 *Un transfert spontané mais indirect d'électrons se produit en A.*



Doc. 2 *Transformation spontanée d'un système électrochimique.*

Le sens du courant débité correspond à l'évolution spontanée du système.

Le système *A*, formé par les électrodes et la solution *S*, constitue un générateur électrochimique [Doc. 2].

1.2 Transformation forcée

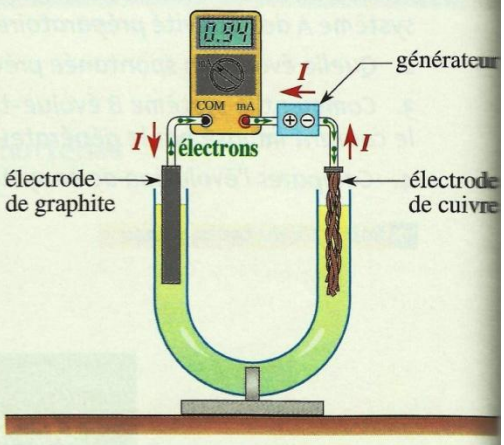
Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 241.

• Le générateur de tension continue impose un courant qui traverse l'ampèremètre du système *B* de l'électrode de cuivre vers celle de graphite **[Doc. 3]**.

Le sens de ce courant est inverse de celui observé lors de l'évolution spontanée du système *A*.

Le système *B*, formé par les électrodes et la solution *S*, constitue un récepteur électrochimique.

• Le système *B* initial est analogue au système *A*. On peut donc prévoir qu'il évoluerait spontanément comme *A*, c'est-à-dire dans le sens de la formation d'ions cuivre (II) et bromure.



Doc. 3 *Le générateur impose le sens de déplacement des électrons dans B.*

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

• Des électrons arrivent à l'électrode de cuivre. Ils sont captés par les ions Cu^{2+} qui sont réduits en cuivre métallique selon l'équation :

$$Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$$

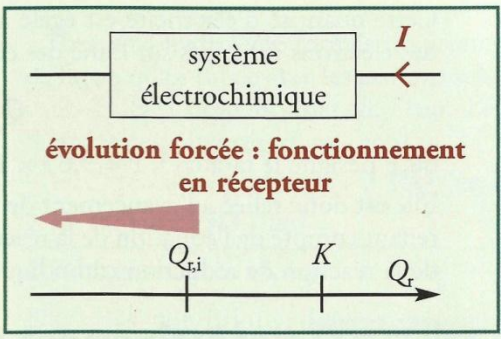
Cette réaction explique la disparition progressive de la teinte bleue de la solution observée au voisinage de l'électrode de cuivre.

Les électrons quittant l'électrode de graphite proviennent de la réaction d'oxydation des ions bromure Br^- en dibrome selon l'équation :

$$2\,Br^-\,(aq) = Br_2\,(aq) + 2\,e^-$$

Cette formation explique le jaunissement de la solution au voisinage de l'électrode de graphite.

• Le générateur de tension continue a donc forcé le système *B* à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée [Doc. 4].



Doc. 4 *Transformation forcée d'un système électrochimique.*

Lorsqu'un générateur de tension continue impose, dans un système électrochimique, un courant de sens inverse de celui qui serait observé si le système évoluait spontanément, il peut forcer ce système à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

Cette possibilité de transformation spontanée ou forcée, selon les conditions, se rencontre dans de nombreux domaines, y compris celui du vivant [Doc. 5].

Doc. 5 *Le système constitué de glucose, dioxygène, dioxyde de carbone et d'eau peut réagir selon :*

$$C_6H_{12}O_6\,(aq) + 6\,O_2\,(g) = 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O$$

Il évolue spontanément dans le sens direct la nuit, lors de la respiration des plantes. La lumière le force à évoluer en sens inverse le jour, lors de la photosynthèse.

Pour s'entraîner : Ex. 1

2. Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

2.1 Définitions

Une *électrolyse* est une transformation d'oxydoréduction forcée par un générateur de tension continue au cours de laquelle le système électrochimique évolue dans le sens inverse de celui qui serait spontanément observé.

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée *anode*.
L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée *cathode*.

L'appellation d'anode pour l'électrode où se produit l'oxydation, et de cathode pour celle où se produit la réduction, est générale et s'utilise aussi bien pour une transformation forcée comme l'électrolyse que pour une transformation spontanée comme le fonctionnement des piles [Doc. 6].

OXYDATION	RÉDUCTION
N	A
O	T
D	H
E	O
	D
	E

Doc. 6 *Deux moyens mnémotechniques (en bleu voyelles, en rouge consonnes) pour retenir la correspondance de termes anode et oxydation, et cathode et réduction.*

2.2 Quantité d'électricité mise en jeu lors d'une électrolyse

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante *I* pendant la durée Δt, le système est traversé par la quantité d'électricité *Q* :

$$\underset{}{C} \longrightarrow Q = \underset{\substack{\uparrow \\ A}}{I}.\Delta t \longleftarrow s$$

تم تحميل هذا الملف من موقع Talamidi.com

Cette quantité d'électricité est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés sur l'une des électrodes :

$$Q = n(e^-) . F$$

où F désigne le faraday[1], $F = 9{,}65 \times 10^4$ C . mol^{-1}.

Elle est donc reliée à l'avancement de la réaction traduisant l'électrolyse, en tenant compte de l'équation de la réaction d'oxydation anodique ou de celle de la réaction de réduction cathodique.

1. $F = N_A . e = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}$
N_A : constante d'AVOGADRO
e : charge élémentaire

Exercice d'entraînement 1

Aspect quantitatif d'une évolution forcée

Pendant 10 min, on électrolyse une solution de bromure de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + 2 Br^- (aq), de concentration 0,10 mol . L^{-1}, avec un courant d'intensité I = 20 mA.

L'électrolyse a pour bilan :

$$Cu^{2+} (aq) + 2\ Br^- (aq) = Cu (s) + Br_2 (aq)$$

1. Quelle est la quantité d'électricité traversant le circuit ?

2. Quelle est la quantité de dibrome formé ?

1. $Q = I . \Delta t = 20 \times 10^{-3} \times 10 \times 60 = \mathbf{12\ C}$

2. D'après l'équation de la réaction d'oxydation anodique :

$$2\ Br^- (aq) = Br_2 (aq) + 2\ e^-$$

la quantité d'électrons libérés est égale au **double** de la quantité de dibrome formé :

$$n(e^-) = 2\ n(Br_2)$$

Or $Q = n(e^-) . F$

d'où : $n(Br_2) = \dfrac{Q}{2F} = \dfrac{12}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} = 6{,}2 \times 10^{-5}$ mol

Soit : $\mathbf{n(Br_2) = 6{,}2 \times 10^{-2}\ mmol}$

> Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4

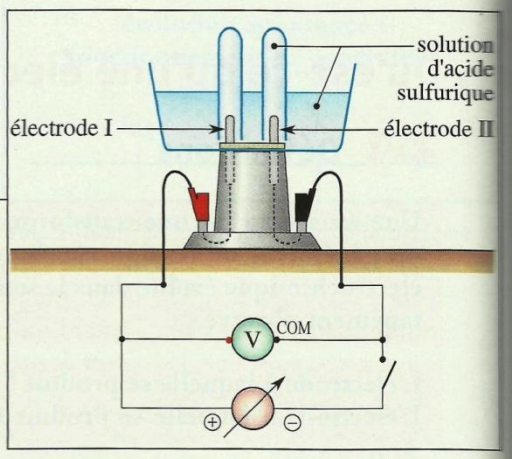
2.3 Exemples d'électrolyse

Activité 1

Quels produits fournit l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique ?

Réaliser le montage du ***document 7*** en utilisant une solution d'acide sulfurique, 2 H^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq), à 0,10 mol . L^{-1} et des électrodes **inattaquables** de platine. Fermer l'interrupteur, régler le générateur pour que la tension entre les deux électrodes soit égale à 2 V, puis observer.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?
2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?
3. Quels sont les produits effectivement formés ? En déduire l'équation traduisant l'électrolyse.
4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?



Doc. 7 *Schéma du montage expérimental.*

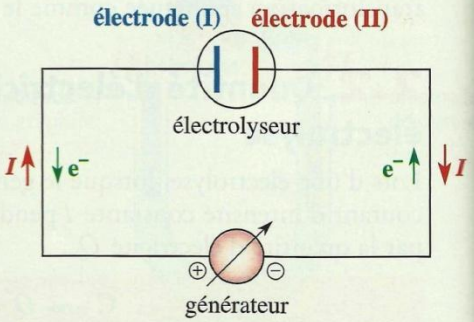
> Exploitation

• Le courant entre dans l'électrolyseur par l'électrode (I). Des électrons quittent cette électrode et se dirigent vers le circuit extérieur [**Doc. 8**]. Ils sont produits par une **oxydation** : l'électrode (I) est donc l'**anode**.

Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont le platine (inattaquable), l'eau, les protons solvatés et les ions sulfate.

On y reconnaît les réducteurs des couples d'oxydoréduction :

$$O_2 (g) / \mathbf{H_2O (\ell)} \quad \text{et} \quad S_2O_8^{2-} (aq) / \mathbf{SO_4^{2-} (aq)}$$



Doc. 8 *Sens du courant continu et déplacement des électrons dans le circuit extérieur à l'électrolyseur et dans les électrodes.*

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode ont pour équations :

$H_2O\ (\ell) = \frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^-$ (1)

$2\ SO_4^{2-}\ (aq) = S_2O_8^{2-}\ (aq) + 2\ e^-$ (2)

• Le courant quitte l'électrolyseur par l'électrode (II). Des électrons arrivent donc dans cette électrode. Il s'y produit une **réduction** : c'est la **cathode**.

Parmi les espèces présentes dans l'électrolyseur, on reconnaît les oxydants des couples : $H^+\ (aq)$ / $H_2\ (g)$, $H_2O\ (\ell)$ / $H_2\ (g)$ et $SO_4^{2-}\ (aq)$ / $SO_2\ (g)$

Les réductions susceptibles de se produire à la cathode ont pour équations :

$2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2\ (g)$ (3)

$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$ (4)

$SO_4^{2-}\ (aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- = SO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (\ell)$ (5)

• Expérimentalement, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes. À l'anode, il ne peut s'agir que de dioxygène. Le gaz formé à la cathode détone à la flamme : il s'agit donc de dihydrogène.

Le bilan de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique s'obtient en combinant les équations (1) et (3) de façon à ce que les électrons échangés n'apparaissent plus : $\mathbf{H_2O\ (\ell) = H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g)}$

• Ce bilan ne fait intervenir ni les protons solvatés, ni les ions sulfate de l'acide sulfurique ; c'est le solvant, l'eau, qui est électrolysé. L'acide sulfurique, $2\ H^+\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$, augmente la conduction de la solution : c'est un électrolyte.

Le générateur impose le sens du courant et force le système à évoluer, ici dans le sens de la décomposition du solvant.

2. Les ions hydroxyde formés réagissent de façon quasi totale avec les protons solvatés $H^+(aq)$ pour donner de l'eau. Le bilan de ces deux réactions s'écrit :

$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2(g) + 2\ HO^-(aq)$

$2\ H^+\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq) = 2\ H_2O\ (\ell)$

$2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2\ (g)$

Dans les conditions de l'expérience, l'équation (4) conduit au même bilan que l'équation (3).

Activité 2

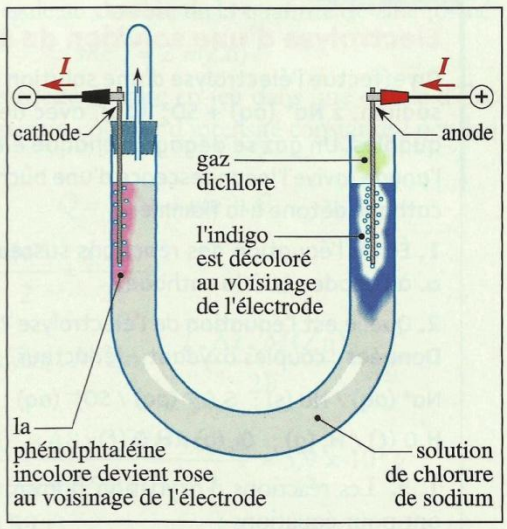
Quels sont les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ?

Introduire une solution de chlorure de sodium, $Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$, à 1,0 mol.L^{-1}, dans un tube en U, puis réaliser le montage avec des électrodes **inattaquables** en graphite. Fermer l'interrupteur, régler le générateur pour que la tension entre les électrodes soit égale à 2,5 V et observer **[Doc. 9]**.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?

3. Déduire, des tests réalisés, les produits effectivement formés. Établir l'équation traduisant l'électrolyse.



Doc. 9 *On observe la décoloration de l'indigo, caractéristique de la présence de dichlore, et le rosissement de la phénolphtaléine.*

› Exploitation

• Les espèces présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite (inattaquable), l'eau, les ions sodium et chlorure.

On y reconnaît les réducteurs des couples d'oxydoréduction :

$O_2(g)$ / $H_2O\ (\ell)$ et $Cl_2\ (g)$ / $Cl^-\ (aq)$

Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode ont pour équations :

$H_2O\ (\ell) = \frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^-$ (1)

$2\ Cl^-\ (aq) = Cl_2\ (g) + 2\ e^-$ (2)

• Parmi les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur, on reconnaît les oxydants des couples : $H_2O\ (\ell)$ / $H_2\ (g)$ et $Na^+\ (aq)$ / $Na\ (s)$

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

Les réductions susceptibles de se produire à la cathode ont pour équations :

$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$ (3)

$Na^+\ (aq) + e^- = Na\ (s)$ (4)

• Expérimentalement, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes. Le gaz qui se dégage à l'anode décolore le bleu d'indigo : cela est caractéristique du dichlore.

Le gaz qui se dégage à la cathode ne peut être que du dihydrogène. Le rosissement de la phénolphtaléine au voisinage de la cathode met en évidence la formation d'ions hydroxyde.

L'équation de cette électrolyse s'obtient en combinant les équations (2) et (3), soit :

$$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ Cl^-\ (aq) = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq) + Cl_2\ (g)$$

Les résultats des *activités 1* et *2* sont généraux :

À partir du sens du courant traversant un électrolyseur, on peut :
– identifier l'anode et la cathode ;
– déterminer les différentes oxydations possibles à l'anode et les différentes réductions possibles à la cathode, en tenant compte du fait que le solvant et les électrodes peuvent éventuellement participer à ces réactions.
C'est l'analyse des produits formés qui permet d'identifier les réactions qui se produisent effectivement. Plusieurs réactions peuvent se produire à une même électrode.

Doc. 10 *Électrolyse industrielle de solutions de chlorure de sodium à 300 g . L⁻¹ (saumure). Les anodes sont en titane recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium ; les cathodes sont en acier ou en nickel. L'intensité du courant continu est voisine de 50 kA.*

Exercice d'entraînement 2

Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de sodium, $2\ Na^+\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$, avec deux électrodes inattaquables. Un gaz se dégage à chaque électrode : celui formé à l'anode ravive l'incandescence d'une bûchette et celui formé à la cathode détone à la flamme.

1. Écrire l'équation des réactions susceptibles de se produire : **a.** à l'anode ; **b.** à la cathode.

2. Quelle est l'équation de l'électrolyse ?

Données : couples oxydant / réducteur :

$Na^+\ (aq) / Na\ (s)$; $S_2O_8^{2-}\ (aq) / SO_4^{2-}\ (aq)$;

$H_2O\ (\ell) / H_2\ (g)$; $O_2\ (g) / H_2O\ (\ell)$

1. a. Les réactions d'oxydation pouvant se produire à l'anode ont pour équations :

$2\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^-$ (1)

$2\ SO_4^{2-}\ (aq) = S_2O_8^{2-}\ (aq) + 2\ e^-$ (2)

b. Les réactions de réduction pouvant se produire à la cathode ont pour équations :

$Na^+\ (aq) + e^- = Na\ (s)$ (3)

$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$ (4)

2. D'après les tests réalisés sur les gaz formés, du dioxygène se forme à l'anode et du dihydrogène à la cathode. L'équation de l'électrolyse s'obtient en faisant le bilan des équations (1) et (4) :

$$4\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 2\ H_2\ (g) + 4\ HO^-\ (aq)$$

Soit, avec : $H^+\ (aq) + HO^-\ (aq) = H_2O\ (\ell)$:

$$2\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 2\ H_2\ (g)$$

> Pour s'entraîner : Ex. 5

2.4 Applications industrielles de l'électrolyse

Bien que consommant beaucoup d'énergie électrique, l'électrolyse présente de nombreuses applications industrielles.

• L'électrolyse de solutions de chlorure de sodium est réalisée industriellement [Doc. 10]. Elle permet d'obtenir 95 % de la production mondiale de dichlore, oxydant puissant, et 3 % de la production mondiale de dihydrogène.

Talamidi.com تم تحميل هذا الملف من موقع

D'autres oxydants puissants comme les ions permanganate MnO_4^-, peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, ... sont aussi obtenus par oxydation anodique.

- De nombreux métaux, comme le zinc ou le cuivre, sont préparés, ou purifiés, par électrolyse de solutions contenant leurs cations.

Les métaux très réducteurs comme les métaux alcalins (sodium, potassium, etc.) ne peuvent pas être préparés par électrolyse de solutions aqueuses de leurs cations car la réduction de l'eau, solvant, en dihydrogène se produirait avant la réduction de leur cation (Na^+ (aq), K^+ (aq), ...). On les prépare par électrolyse, dite **ignée**, d'un de leur composé ionique fondu, et non plus dissous dans l'eau.

- Des dépôts métalliques sont effectués par électrolyse à la surface de divers objets pour en améliorer l'aspect ou les performances [Doc. 11].

Doc. 11 *L'argenture est réalisée par électrolyse.*

Exercice d'entraînement 3

Production industrielle du zinc

L'électrolyse constitue un des procédés industriels d'obtention du zinc. Elle est réalisée vers 40 °C, avec une solution de sulfate de zinc, Zn^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), et d'acide sulfurique,

$2\,H^+$ (aq) + SO_4^{2-} (aq),

dans des cellules à électrolyse comportant une anode en plomb et une cathode en aluminium.

L'intensité du courant continu imposé est I = 10 kA. Un gaz se forme à l'anode. Le zinc formé à la cathode en est détaché toutes les 48 heures.

1. a. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?

b. Quelle est celle qui se produit réellement ?

2. En déduire le bilan de l'électrolyse.

3. Quelle masse de zinc est recueillie à une cathode toutes les 48 heures ?

4. Quel est le volume de gaz recueilli pendant cette durée à une anode ?

Données : F = 9,65 × 10^4 C . mol^{-1} ;

volume molaire des gaz : V_m = 25 L . mol^{-1} ;

couples oxydant / réducteur :

Zn^{2+} (aq) / Zn (s) ; $S_2O_8^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq) ; H^+ (aq) / H_2 (g) ;

O_2 (g) / H_2O (ℓ) ; Pb^{2+} (aq) / Pb (s).

1. a. Les équations des oxydations possibles à l'anode s'écrivent :

$$Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^- \qquad (1)$$

$$H_2O\,(\ell) = \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \qquad (2)$$

$$2\,SO_4^{2-}\,(aq) = S_2O_8^{2-}\,(aq) + 2\,e^- \qquad (3)$$

b. Un gaz se forme à l'anode, il ne peut s'agir que du dioxygène, formé par la réaction (2).

2. Le zinc qui se dépose sur la cathode est formé par la réduction d'équation :

$$Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s) \qquad (4)$$

D'où le bilan de l'électrolyse :

$$Zn^{2+}\,(aq) + H_2O\,(\ell) = Zn\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) \qquad (5)$$

3. L'équation de la réaction (4) montre que la quantité d'électrons utilisés est égale au **double** de la quantité de zinc formé :

$$n(e^-) = 2\,n(Zn)$$

La quantité d'électricité Q mise en jeu dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt vaut :

$$Q = I.\Delta t = n(e^-).F$$

d'où : $n(Zn) = \dfrac{n(e^-)}{2} = \dfrac{I.\Delta t}{2F}$

soit : $m(Zn) = n(Zn).M(Zn) = \dfrac{I.\Delta t.M(Zn)}{2F}$

$$m(Zn) = \frac{10\times10^3\times48\times3600\times65{,}4}{2\times9{,}65\times10^4} = 5{,}9\times10^5\ g$$

soit : $\boldsymbol{m(Zn) = 0{,}59\ t}$

4. D'après l'équation de l'électrolyse, la quantité de dioxygène formé est égale à la moitié de la quantité de zinc formé, d'où :

$$V(O_2) = n(O_2).V_m = \frac{n(Zn).V_m}{2} = \frac{I.\Delta t.V_m}{4F}$$

soit : $\boldsymbol{V(O_2) = \dfrac{10\times10^3\times48\times3600\times25}{4\times9{,}65\times10^4} = 1{,}1\times10^5\ L}$

> Pour s'entraîner : Ex. 7